

⑨日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54—102292

⑪Int. Cl.<sup>2</sup>  
B 01 D 53/22 //  
C 08 J 5/22

識別記号 ⑬日本分類  
13(7) D 4  
13(9) F 13

庁内整理番号 ⑭公開 昭和54年(1979)8月11日  
6675—4D  
7415—4F

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮複合中空系及びこれを用いた気体選択透過法

大竹市御園2丁目2—13

⑯特 願 昭53—9175

⑰発 明 者 松田公允

⑱出 願 昭53(1978)1月30日

大竹市玖波7丁目11—9

⑲発 明 者 進藤瑞生

⑳出 願 人 三菱レイヨン株式会社

大竹市黒川3丁目2—6

東京都中央区京橋二丁目3番19

同 山本隆

号

㉑代 理 人 弁理士 吉沢敏夫

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

複合中空系及びこれを用いた気体選択透過法

## 2. 特許請求の範囲

1. 周壁部に互いにつながった微小空孔を有する多孔質ポリプロピレンまたはポリエチレン中空系に高分子薄膜を形成せしめてなる気体選択透過性を有する複合中空系。

2. 多孔質ポリプロピレンまたはポリエチレン中空系が中空系内径50～5000μ、中空壁厚5～200μ、中空壁面に有する微細孔径5μ以下、中空壁のN<sub>2</sub>ガス透過速度100g/m<sup>2</sup>・hr. 0.5 atm以上である特許請求の範囲第1項記載の複合中空系。

3. 高分子薄膜の厚さが0.1～200μである特許請求の範囲第1項記載の複合中空系。

4. 高分子薄膜を形成する高分子がシリコン、ポリ-2,6-ジメチルフェノール、ポリエチ

レンテフタレート又はエチルセルローズである特許請求の範囲第1項記載の複合中空系。

5. 周壁部に互いにつながった微小空孔を有する多孔質ポリプロピレンまたはポリエチレン中空系に高分子薄膜を担持せしめてなる気体選択透過性複合中空系の中空壁を介して中空系内部と中空外部に圧力差を設けることを特徴とする気体の濃縮又は分離方法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は優れた気体分離機能を有する中空系状の気体分離用複合膜素材に関する。更に詳しくは、中空壁のN<sub>2</sub>ガス透過速度に優れた多孔質ポリオレフィン中空系に高分子薄膜を担持させて成る気体選択透過性と透過量に優れた複合気体分離用膜素材及びこれを用いた分離法に関する。

高分子物質より成る薄膜を気体が透過する時気体の種類によつて透過速度は大きく異なり、高分子膜が気体選択透過膜として機能することは公知である。かかる高分子膜の有する気体の

選択透過性を利用して種々の混合気体の分離や濃縮を計る試みが近年盛んに行われている。しかしながら、かかる高分子膜を透過する気体の透過速度恒数は一般に非常に小さく、 $10^{-10}$   $\text{cc}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cm Hg}$  前後程度のオーダーであつて、商業的目的で気体の濃縮又は分離を行うに際しては可成りの困難を伴う。即ち、高分子膜を透過する気体の透過量は一般に高分子膜の面積と高分子膜両側の圧力差に比例し、高分子膜厚に反比例することが知られているが、膜厚と耐圧性は実質的に相反する性質を有するものであつて、高分子膜を用いて商業的規模で気体の濃縮又は分離を行うに際してはかかる矛盾の克服が不可避であり多大の困難を伴うのである。かかる矛盾の効果的解消を目的として、高分子膜の中空糸化により装置単位容積当りの膜面積の向上と単位膜厚当りの耐圧性の向上を計る方法、膜の非対称化により単位膜厚当りの耐圧性を向上する方法等が提案されている。しかしながらかかるいずれの試みも優れた耐圧性の付与

と高分子膜厚の大巾な低下を計るには不十分であつて、必ずしも満足すべき処理速度で気体の濃縮又は分離を行うことができない。

本発明者らはかかる矛盾を克服し、高分子膜厚を大巾に低下せしめるとともに該高分子膜の耐圧性を飛躍的に向上せしめることによつて満足すべき処理速度で気体の選択透過を計ることを目的として鋭意検討の結果、優れた微細孔分布を有する多孔質ポリプロピレンまたはポリエチレン中空糸に高分子薄膜を担持せしめることにより極めて効果的に該目的を達成し得ることを見出し本発明を完成せしめたものである。

即ち、本発明の要旨とするところは周壁部に互いにつながつた微小空孔を有する多孔質ポリプロピレンまたはポリエチレン中空糸の壁面に気体選択透過性を有する高分子を好ましくは  $0.1 \sim 200 \mu$  の膜厚となるように塗布することによつて得た優れた気体選択透過性と透過量を有する複合中空糸と、これを用いた気体選択透過法に関するものであつて、本発明にかかわ

る複合中空糸を用いることにより極めて効果的に気体の選択透過と単位容積当りの透過量の向上を計ることが可能となるのである。

本発明において気体選択透過性高分子膜の担体として使用する多孔質ポリプロピレンまたはポリエチレン中空糸は壁面に有する微細孔径が均質であり且つガス透過時の圧損が極力小さいものが好ましい。中空糸壁面の微細孔径が大きい場合にはガス透過時の圧損は実質的に非常に小さく透過量の増大を計れる方向ではあるが、反面かかる多孔質中空糸壁面に高分子膜を形成せしめる場合微細孔径が大きい程高分子薄膜の耐圧性は低下する方向になり、必ずしも好ましくない。即ち、高分子薄膜を気体選択透過膜として用いて気体の濃縮又は分離等を行う場合、処理量の増大を計るには高分子膜厚の低下が重要な因子となるが、かかる膜厚の低下を計り且つ該高分子膜の耐圧性を実質的に高めるには、気体の透過する膜面積を極力微小部分に分割し担持せしめることが望ましく、かかる目的を達

成するためには高分子膜支持体として機能せしめる多孔質中空糸壁面の微細孔径は  $50 \sim 5000 \text{ \AA}$  に微細孔径分布の種大値を有するものが望ましく、且つ気体透過時の膜面部分破壊に基くピンホールの発生を防止するには該微細孔径の最大値は極力小さいことが望ましく  $10 \mu$  を超えないことが望ましいが、特に好ましくは  $5 \mu$  以下である。又、かかる多孔質中空糸自体の有する気体透過性の大きさは得られた気体選択透過性複合中空糸の気体透過量に多大の影響を及ぼすことは当然であり、従つて極力圧損が小さく単位表面積当りの気体透過量に優れたものであることが望ましい。かかる目的を効果的に満足し得る多孔質中空糸としては、中空糸壁面の  $\text{N}_2$  ガス透過速度が少くとも  $100 \text{ g}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot 0.5 \text{ atm}$  を有するものであることが望ましく、更に好ましくは  $1000 \text{ g}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot 0.5 \text{ atm}$  以上の透過速度を有するものである。又、中空糸内径及び中空壁厚についてはガス透過操作圧が効果的に利用されるより、透過ガス搬送時の圧損が極力小

さくなるように配慮されることが望ましく、中空糸内径50~5000 $\mu$ 、中空壁厚5~200 $\mu$ に設定されることが好ましい。

中空糸内径が50 $\mu$ 以下となる場合には中空糸内搬送ガスの圧損が大きくなり、中空糸内径の大きい場合に比べて単位膜面積当りの透過ガス量を確保する為には実質的に高分子膜面にかかる操作圧を上昇せしめる必要があり、必ずしも望ましくない。又、中空糸内径が5000 $\mu$ を超える場合には装置単位容積当りに収納し得る複合中空糸の表面積の大巾な増加が期待し難く、中空糸化による装置単位容積当りの膜面積向上効果が十分発揮され難い。

一方中空壁厚についても5 $\mu$ 以下では操作圧による中空糸のツブレが発生し易く、又200 $\mu$ 以上の肉厚では微細孔の長さが長くなり圧損が大きく好ましい方向ではない。かかる背景から本発明のもたらす効果を最も効果的に達成し得る中空糸内径及び中空糸壁厚は夫々100~1000 $\mu$ 及び20~100 $\mu$ に設定されるこ

とが特に好ましい。

かかる性能を有する多孔質ポリプロピレン中空糸は例えば特開昭52-15627号に開示されたが如き高結晶配向性未延伸中空糸を低温で延伸するか又は必要に応じて更に熱延伸を行うことにより多孔質化し、該多孔質化中空糸を定長もしくは制限緩和下に熱固定するが如き方法によつて製造することが出来る。またポリエチレン中空糸もこれに準じた方法で製造することが出来る。かくして得た多孔質ポリプロピレンまたはポリエチレン中空糸は粗大孔が殆んどなく極めて優れた微細孔径分布と $N_2$ ガス透過性を有し、本発明が対象とする気体選択透過性複合中空糸の高分子薄膜支持体として極めて有効に機能し得るのである。

一方、本発明において使用する気体選択透過性高分子としては、多孔質ポリプロピレンまたはポリエチレン中空糸上に薄膜を形成し得るものであれば特に制限はない。即ち、加熱溶融状態での塗布、適当な媒体に溶解せしめた溶液状

態での塗布又は高分子量もしくは低分子量を有する化合物に適当な鎖伸長剤又は架橋剤、硬化剤等を塗布前もしくは塗布後において配合せしめ最終的に多孔質ポリプロピレンまたはポリエチレン中空糸上に高分子薄膜を形成し得るものであれば採用可能である。

かかる高分子化合物について例示するならば例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン、ポリクロロブレン、ポリネオブレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリ弗化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、6-ナイロン、6,6-ナイロン、ポリメタフエニレンイソフタルアミド、ポリカーボネート、ポリアセタール、エチルセルロース、セルロースアセテート、シリコン、ポリウレタン、ポリスルホン、ポリ2,6-ジメチルフェノール及びこれらを主成分とする共重合体等があげられるが、これらのみ

に限定されるものではないことは言うまでもない。

かかる高分子化合物は適当な溶剤に溶解した溶液状態で塗布するもしくは該溶液に多孔質ポリプロピレンまたはポリエチレン中空糸を浸漬した後溶媒を除去することによつて多孔質ポリプロピレンまたはポリエチレン中空糸上に薄膜化される。高分子膜形成性前駆体が液状である場合には溶媒を用いることなく液状で塗布した後鎖伸長剤もしくは硬化剤等を用いて高分子薄膜を形成せしめても良い。又270℃以下の温度において溶融状態を示限する熱可塑性高分子についてはポリプロピレンとの複合糸によりポリプロピレン中空糸表層に薄膜を形成せしめた後、80~160℃の温度で定長下に熱処理を行つてポリプロピレンの配向結晶化度を高め、しかる後に低温で延伸するか又は必要に応じて更に熱延伸を行うことによつてポリプロピレンを多孔質化せしめて表層に高分子薄膜を有する複合中空糸としても良い。ポリエチレンを

用いる場合は200℃以下で溶融する高分子物を用いて複合紡糸し、80～130℃で定長下に熱処理し、以後はポリプロピレンの場合と同様にして複合中空糸を製造できる。

かくして得た複合中空糸は表層に担持された高分子膜厚が極めて薄いにもかかわらず高い耐圧性と優れた気体透過量を有する商業的に極めて妙味ある気体選択透過性膜素材であり、水素、酸素、炭素、ヘリウム、アルゴン、ネオン、炭酸ガス、一酸化炭素、硫化水素、亜硫酸ガス、NOx、メタン、エチレン、エタン、プロパン、プロピレン、ブタン、ブチレンその他低分子ガス状化合物の濃縮、分離、気液混合体中の気体分離その他の目的に対して極めて効果的に適用し得るのである。

以下、実施例により本発明を更に詳しく説明するが、実施例中 $\%$ は全てvol $\%$ を意味する。

#### 実施例 1

特開昭52-15627号に記載された方法に従い中空糸内径380 $\mu$ 、中空糸壁厚28 $\mu$ 、N<sub>2</sub>ガ

ソールの代わりにシリコーン(東レ製SH-6005)を用いてシリコーン膜厚13 $\mu$ を有する複合中空糸を得た。このものを実施例1と同様な方法で酸素濃縮実験に使用したところ、ガス透過量347 $\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$ 、透過ガス中の酸素濃度31.6 $\%$ であつた。

#### 実施例 3

実施例1においてポリ-2,6-ジメチルフエノールの代わりにエチルセルロースを用い、エチルセルロース膜厚7 $\mu$ の複合中空糸を得た。このものを実施例1と同様にして酸素濃縮実験に使用したところ、ガス透過量185 $\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$ 、透過ガス中の酸素濃度32.1 $\%$ の結果が得られた。

#### 実施例 4

実施例3において得た複合中空糸を用いて水素/メタン=20/80の混合ガスを実施例1の条件下で透過せしめた。

得られた透過ガス量は1480 $\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$ であり、透過ガス中の水素濃度は76 $\%$ に濃縮され

特開昭54-102292(4)

ス透過量36,000 $\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$ 、0.5 atmの多孔質ポリプロピレン中空糸を得た。この多孔質ポリプロピレン中空糸をポリ-2,6-ジメチルフエノール5wt $\%$ を含有するベンゼン溶液よりなる浴中へ連続的に導き滞在時間4秒で中空糸表面に溶液を塗布した後ベンゼンを80℃の熱風で揮発せしめてポリ-2,6-ジメチルフエノール膜厚が4 $\mu$ の複合中空糸を得た。

得られた複合中空糸を特開昭52-15627号に示された構造を有する耐圧容器中にセットし、中空糸壁面にかかる外圧が実質的に5 $\text{kg}/\text{cm}^2$ となるように一部をバージさせつつ乾燥空気を送り、中空糸内部より透過ガスを取り出すことにより酸素濃縮を試みた。

得られた透過ガスの透過量は114 $\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$ であり、透過ガス中の酸素濃度は36 $\%$ であつて、優れた透過量と選択透過性を有するものであつた。

#### 実施例 2

実施例1においてポリ-2,6-ジメチルフエ

たものであつた。

#### 実施例 5

特開昭52-15627号に準じてSholex F6200を用いて紡糸温度150℃、紡速600m/minで溶融紡糸し、中空糸内径260 $\mu$ 、中空糸壁厚25 $\mu$ 、N<sub>2</sub>ガス透過量2,000 $\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$ 、0.5 atmの多孔質ポリエチレン中空糸を得た。この多孔質ポリエチレン中空糸をポリ-2,6-ジメチルフエノール5wt $\%$ を含有するベンゼン溶液よりなる浴中へ連続的に導き滞在時間4秒で中空糸表面に溶液を塗布した後ベンゼンを80℃の熱風で揮発せしめてポリ-2,6-ジメチルフエノール膜厚が5 $\mu$ の複合中空糸を得た。

得られた複合中空糸を特開昭52-15627号に示された構造を有する耐圧容器中にセットし、中空糸壁面にかかる外圧が実質的に5 $\text{kg}/\text{cm}^2$ となるように一部をバージさせつつ乾燥空気を送り、中空糸内部より透過ガスを取り出すことにより酸素濃縮を試みた。

得られた透過ガスの透過量は84 $\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$ で

あり、透過ガス中の酸素濃度は34%であつて優れた透過量と選択透過性を有するものであつた。

#### 実施例6

実施例5においてポリ-2,6-ジメチルフエノールの代りにシリコン(東レ製SH-6005)を用いてシリコン膜厚12μを有する複合中空糸を得た。このものを実施例1と同様な方法で酸素濃縮実験に使用したところ、ガス透過量286ℓ/m<sup>2</sup>.hr、透過ガス中の酸素濃度30.5%であつた。

#### 実施例7

実施例5においてポリ-2,6-ジメチルフエノールの代りにエチルセルロースを用い、エチルセルロース膜厚9μの複合中空糸を得た。このものを実施例1と同様にして酸素濃縮実験に使用したところ、ガス透過量136ℓ/m<sup>2</sup>.hr、透過ガス中の酸素濃度30.6%の結果が得られた。

#### 比較例3

実施例5において多孔質ポリエチレン中空糸のみを用いて酸素濃縮を試みた。得られた透過ガス中の酸素濃度は22.0%であつて、使用空気の分析値21.7%に比して殆んど濃縮効果は認められなかつた。

#### 比較例4

実施例8において多孔質ポリエチレン中空糸のみを用いて水素/メタン=20/80の混合ガスの透過を行う以外は全て同一の条件下で水素濃縮の実験を行つた。

得られた透過ガス中の水素濃度は20.3%であつて殆んど濃縮効果は認められなかつた。

#### 実施例8

実施例7において得た複合中空糸を用いて水素/メタン=20/80の混合ガスを実施例5の条件下で透過せしめた。

得られた透過ガス量は1186ℓ/m<sup>2</sup>.hrであり、透過ガス中の水素濃度は72%に濃縮されたものであつた。

#### 比較例1

実施例1において多孔質ポリプロピレン中空糸のみを用いて酸素濃縮を試みた。得られた透過ガス中の酸素濃度は22.0%であつて、使用空気の分析値21.6%に比して殆んど濃縮効果は認められなかつた。

#### 比較例2

実施例4において多孔質ポリプロピレン中空糸のみを用いて水素/メタン=20/80の混合ガスの透過を行う以外は全て同一の条件下で水素濃縮の実験を行つた。

得られた透過ガス中の水素濃度は20.4%であつて殆んど濃縮効果は認められなかつた。

特許出願人 三菱レイヨン株式会社

代理人 弁理士 吉 沢 敏 夫